

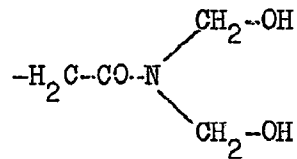
408249

= 2 =



X_1 indica un átomo de hidrógeno o un grupo de la fórmula

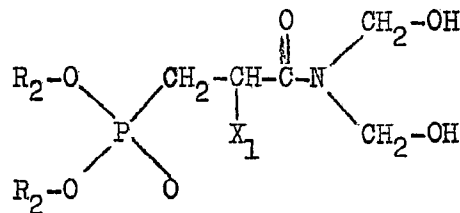
5.



Además se pueden mencionar en especial los compuestos de fósforo de la fórmula

10.

(2)



en la que

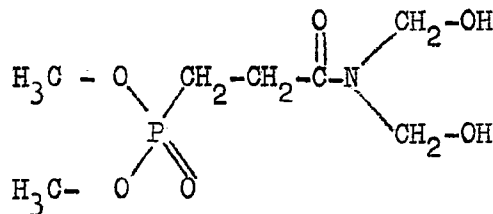
R_2 indica un radical de metilo o de etilo y

15.

X_1 tiene la significación mencionada.

El compuesto de la fórmula

20.

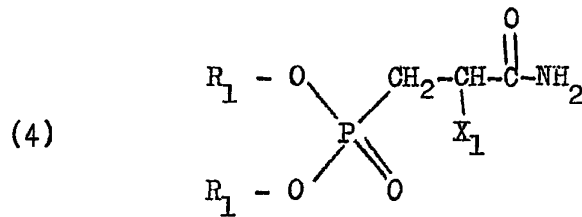


es de interés particular.

Los compuestos de la fórmula (1) se fabrican apropiadamente de acuerdo con métodos que son en sí mismos conocidos, por reacción de un compuesto de la fórmula

408249

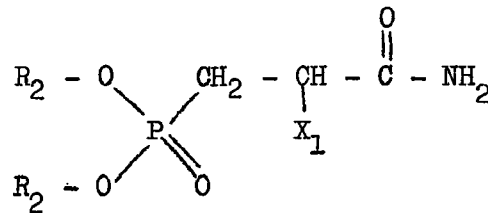
= 3 =



5. en la que R_1 y X_1 tienen la significación mencionada, con paraformaldehído.

Análogamente, los compuestos de la fórmula (2) se obtienen si se hace reaccionar un compuesto de la fórmula

10.



en la que

15. R_2 y X_1 tienen la significación mencionada, con paraformaldehído.

La reacción de amida de ácido 3-(dimetilolfosfono)-propiónico con paraformaldehído proporciona el compuesto de la fórmula (3).

20. La reacción de las amidas con el paraformaldehído se realiza ventajosamente a temperaturas de hasta 150°C, de preferencia de 50 a 100°C.

Donde es apropiado, la reacción se realiza en presencia de un catalizador básico. Catalizadores posibles para este propósito son tanto las bases fuertes tal como, por ejemplo, hidróxido de sodio o de potasio, como asimismo las bases débiles, tal como, por ejemplo, acetato de sodio, carbonato de magnesio o especialmente óxido de magnesio.

25.

408249

= 4 =



La mezcla de reacción como una regla forma al calentar una masa fundida turbia. La cantidad del compuesto dimetilol formado puede determinarse al determinar el formaldehído enlazado como $-\text{CH}_2\text{OH}$. En dependencia de la co-
5. chura, se alcanzan rendimientos de compuesto dimetilol de 70 a 85%.

La invención se refiere asimismo a un procedimiento para hacer ignífugo materiales fibrosos conteniendo celulosa y se caracteriza en que se aplica una preparación
10. acuosa a estos materiales, que contiene por lo menos un compuesto de fósforo de la fórmula (1), y luego los materiales se secan y se someten a un tratamiento a temperaturas por encima de 100°C .

Se prefieren los compuestos de fósforo de la fórmula (2), y el procedimiento para el ignifugado es de interés muy especial si se utiliza en calidad de compuesto de fósforo la dimetilolamida de ácido 3-(dimetilfosfeno)-propiónico.
15.

El valor de pH de las preparaciones acuosas que
20. contienen los compuestos de la fórmula (1) es ventajosamente menor de 5. Con objeto de alcanzar esto, se adicionan a las preparaciones ácidos minerales fuertes, tal como ácido sulfúrico, ácido nítrico o de preferencia ácido clorhídrico. En lugar de los propios ácidos, especialmente ácido
25. clorhídrico, es asimismo posible utilizar compuestos de los cuales se forman fácilmente los ácidos correspondientes en agua, por ejemplo incluso sin calentar, por hidrólisis. Como ejemplos, se puede aquí mencionar dicloruro de fósforo, pentacloruro de fósforo, oxiclорuro de fósforo, cloru-

408249

= 5 =



- ro de tionilo, cloruro de sulfurilo, cloruro de cianurilo, cloruro de acetilo o cloruro de cloroacetilo. Estos compuestos en la hidrólisis proporcionan exclusivamente productos de descomposición ácida, por ejemplo ácido cianúrico, y ácido clorhídrico. Puede emplearse ventajosamente, en lugar de uno de los ácidos fuertes mencionados, las mezclas de ácido que corresponden a los productos de hidrólisis de uno de los compuestos recién mencionados, es decir se puede emplear por ejemplo, en lugar de ácido clorhídrico sólo, una mezcla de ácido clorhídrico y ácido ortofosfórico que corresponde al pentacloruro de fósforo, apropiadamente en la relación 5:1.
- 5.
- 10.

- En adición a los compuestos de la fórmula (1) y a los aditivos necesarios para ajustar el valor de pH, las preparaciones a ser empleadas de acuerdo con la invención pueden contener sustancias ulteriores. Es posible adicionar un aminoplasto, tal como una metilol-urea o metilol-melamina opcionalmente eterificada, por ejemplo, éter dimetílico de pentametilol-melamina pero esto no es absolutamente necesario con objeto de alcanzar un acabado ignífugo resistente al lavado. Estas preparaciones contienen asimismo de preferencia un catalizador de ácido latente para acelerar el curado de los aminoplastos y para el reticulado de los compuestos de dimetilol de la fórmula (1). En calidad de catalizadores ácidos latentes se puede utilizar los catalizadores conocidos para el curado de aminoplasto sobre material que contiene celulosa, por ejemplo cloruro amónico, dihidroortifosfato amónico, cloruro de magnesio, nitrato de cinc y otros.
- 15.
- 20.
- 25.



- Por otra parte puede ser ventajoso para las preparaciones el contener un copolímero de a) 0,25 a 10% de una sal alcalino-térrea de un ácido monocarboxílico alfa,beta-etilénicamente insaturado, b) 0,25 a 30% de una
5. N-metilolamida o éter de N-metilolamida de un ácido monocarboxílico o dicarboxílico alfa,beta-etilénicamente insaturado y c) 99,5 a 60% de por lo menos otro compuesto copolimerizable siendo este copolímero obtenible por polimerización en emulsión acuosa. Asimismo son conocidos estos
10. copolímeros y su fabricación. El uso conjunto de tales como polímero puede tener un efecto favorable sobre la resistencia a la tracción y la resistencia a la abrasión del material fibroso tratado.

- Un agente plastificante de acabado, por ejemplo
15. una emulsión acuosa de polietileno o emulsión de copolímero de etileno, debe mencionarse como un aditivo ulterior que en muchos casos es ventajoso.

- El contenido del compuesto de la fórmula (1) en la preparación acuosa se elige apropiadamente de forma que
20. se apliquen de 10 a 28% al material que debe tratarse, sin embargo es necesario tener en cuenta que los materiales textiles utilizables comercialmente de celulosa natural o regenerada pueden retener entre 50 y 120% de una preparación acuosa.

25. La cantidad del aditivo que es necesaria para ajustar la concentración de ión de hidrógeno a un valor de menos de 5 depende del valor actual elegido y de la naturaleza del aditivo, aunque es en cualquier caso esencial no marchar por debajo de un cierto mínimo. Un cierto exceso so-

408249

= 7 =



bro esta cantidad mínima es en general aconsejable. Grandes excesos no ofrecen ventajas e incluso pueden probarse como dañinos.

5. Si un polímero de la naturaleza mencionada se alige-
ra ^aulteriormente/la preparación, entonces es preferible
hacerlo en cantidades pequeñas, por ejemplo de 1 a 10% con
respecto a la cantidad del compuesto de la fórmula (1).

10. Lo mismo se aplica a cualquier plastificante utilizado,
donde las cantidades correspondientes deben ser de nuevo
de 1 a 10%.

15. Ahora las preparaciones se aplican a los materiales
fibrosos conteniendo celulosa, por ejemplo lino, algodón,
rayón, rayón corto o asimismo mezclas de fibra de tales
materiales u otras tal como lana, poliamida o poliéster,
y esto puede efectuarse de forma que es en sí mismo conoci-
do. Es ventajoso trabajar con géneros en pieza e impregnar
estos sobre un fular de la construcción usual, que se car-
ga con la preparación a temperatura ambiente.

20. El material fibroso así impregnado debe secarse y
esto se realiza apropiadamente a temperaturas de hasta 100°C.
Luego, el material se somete a un tratamiento térmico se-
co a temperaturas por encima de 100°C, por ejemplo entre
130 y 200°C, y de preferencia entre 150 y 180°C, cuya du-
ración puede ser más corta cuanto más elevada sea la tem-
peratura. Esta duración del calentamiento es por ejemplo
25. de 2 a 6 minutos a temperaturas de 150 a 180°C. Ya que du-
rante este procedimiento los radicales de metilol o los
radicales de éter de metilol en los compuestos de la fór-
mula (1) se descomponen, se produce aquí agua o alcohol.

408249



- Ahora se ha encontrado que estos productos volátiles de descomposición pueden eliminarse continuamente del material con objeto de que pueda alcanzarse en su plena extensión el efecto deseado. El equipo en el cual se realiza el tratamiento térmico debe elegirse por consiguiente. Equipos en los que, mientras se mantiene la temperatura prescrita, se introduce continuamente aire fresco y que evapora el aire con las substancias volátiles resultantes eliminadas son muy apropiados. Tal equipo, por ejemplo, equipo llamador tubofijador o de tobera fijadora, es conocido.
- 5.
- 10.

- Un lavado subsiguiente con un agente ligado de ácido, de preferencia con solución de bicarbonato sódico acuosa, por ejemplo hasta 40°C a la temperatura de ebullición y por 3 a 10 minutos, es apropiada en el caso de un medio de reacción fuertemente ácido.
- 15.

- Como ya se indicó, pueden obtenerse acabados ignífugos de acuerdo con el presente procedimiento que permanecen intactos incluso después de lavado o limpiezas en seco repetidas y que no ocasiona ninguna reducción inaceptable en las propiedades mecánicas de los textiles del material tratado, especialmente si se utilizan conjuntamente los copolímeros y plastificantes mencionados. El ángulo de arrugamiento en seco y el ángulo de arrugamiento en húmedo del material se han encontrado en un acabado resistente a la ebullición e ignífugo, se mejoran aún ulteriormente.
- 20.
- 25.

Los porcentajes y partes en los ejemplos siguientes son unidades por peso, a menos que se especifique de otra forma. La relación de las partes por volumen a las partes en peso es la de cc a g.

408249

= 9 =



Ejemplo 1

- En un matraz de 500 partes en volumen de capacidad, provisto de agitador, termómetro y condensador de reflujo se calientan a 100°C de temperatura interna 181 partes
5. de amida de ácido 3-(dimetilfosfono)-propiónico, 96 partes de paraformaldehído (97,5% de concentración) y 0,6 partes de óxido de magnesio. La masa fundida turbia producida se agita por 30 minutos a 100°C, luego se enfría a temperatura ambiente, y el jarabe resultante se diluye con 250
10. partes de agua desionizada. Tras filtrar se determina el contenido de sólidos de la solución y luego se ajusta al 50%.

- La determinación del formaldehído enlazado como $-CH_2OH$ muestra que se forma amida de ácido 3-(dimetilfosfono)-dimetilolpropiónico en la extensión de 83% aproximadamente.
- 15.

Ejemplo 2

- Se sigue el procedimiento del ejemplo 1, pero utilizando solamente 61,5 partes de paraformaldehído (75,5% de concentración). Rendimiento: 71%.
- 20.

Ejemplo 3

- Se sigue el procedimiento del ejemplo 1 pero utilizando solamente 61,5 partes de paraformaldehído (97,5% de concentración) y se dispensa el uso de un catalizador básico (óxido de magnesio). El tiempo de reacción por otra parte se extiende a $2\frac{1}{2}$ horas. Rendimiento: 74%.
- 25.

Ejemplo 4

En un matraz de 500 partes en volumen de capacidad, provisto de agitador, termómetro y condensador de reflujo



- se calientan a una temperatura interna de 100°C 209 partes de amina de ácido 3-(diethylfosfono)-propiónico, 92,5 partes de paraformaldehido (97,5% de concentración), 1,5 partes de óxido de magnesio y 20 partes de tolueno. La masa fundida con ello producida se agita por 1 hora a 100°C.
5. Luego se enfría a temperatura ambiente y se adicionan 200 partes de acetato de etilo así como también 0,5 partes de tierra de diatomáceas. La mezcla se agita mientras se enfría a 10°C y el paraformaldehido no reaccionado que se ha separado, se filtra seguidamente.
- 10.

Tras secado, se obtienen 37 partes de un polvo blanco que contiene 31,8 partes de paraformaldehido.

- El filtrado se seca a peso constante en vacío a 40°C. Se obtienen 245 partes de un jarabe claro incoloro que a causa del paraformaldehido no reaccionado contiene el compuesto dimetilol de la amida de ácido 3-(diethylfosfono)-propiónico en una extensión del 97%.
- 15.

Ejemplo 5

- En un matraz de 500 partes en volumen de capacidad provisto de agitador, termómetro y condensador de reflujo se calientan a 100°C de temperatura interna 104 partes de amida de ácido 3-(bis-2-cloroetil)-fosfono-propiónico, 34,6 partes de paraformaldehido (97,5% de concentración), 0,5 partes de óxido de magnesio y 20 partes de xileno. La masa fundida producida se agita por una hora a 100°C.
20. Luego se enfría a temperatura ambiente y se adicionan 300 partes de acetato de etilo, la mezcla se agita mientras se enfría a 10°C, y el paraformaldehido no reaccionado que se separa, se filtra luego. Tras secado, se obtienen
- 25.

408249



- 26 partes de un polvo blanco que contiene 16,4 partes de paraformaldehído. El filtrado se seca a peso constante en vacío a 40°C. Se obtienen 120 partes de un jarabe turbio que a causa del paraformaldehído no reaccionado contiene el compuesto dimetilol de amida de ácido 3-(bis-2-cloroetil)-fosfonopropiónico en una extensión de 77,5%.

5.

Ejemplo 6

- En un matraz de 500 partes en volumen de capacidad, provisto de agitador, termómetro y condensador de reflujo se agitan por una hora de 100 a 115°C de temperatura interna 140 partes de diamida de ácido dietilfosfono-itacónico, 92,5 partes de paraformaldehído (97,5% de concentración), 1,5 partes de óxido de magnesio y 50 partes de xileno. Luego la mezcla se enfría a 50°C y se seca a peso constante en vacío. Las pasta restante se agita en 300 partes de metanol caliente, luego se enfría a 10°C, y se filtra el componente insoluble y se lava con 100 partes de metanol. Tras secado, se obtienen 52 partes de un polvo blanco, que contiene 36,4 partes de paraformaldehído. El filtrado de metanol se seca a peso constante en vacío a 50°C. Se obtienen 163 partes de una masa viscosa amarillo clara que de acuerdo con la cantidad del paraformaldehído no reaccionado contiene el compuesto tetrametilol de diamida de ácido dietilfosfono-itacónico en la extensión del 89,4%.

10.

15.

20.

25.

Ejemplo 7

Las preparaciones acuosas I a V de acuerdo con la tabla I se preparan con la solución acuosa al 50% descrita en el ejemplo 1. Todas las cifras indican partes en peso

408249

= 12 =



por 1000 partes en peso de baño de acabado.

Tabla I

Composición	Preparación número				
	I	II	III	IV	V
5. Producto según el ejemplo 1 (100%)	270	270	270	270	270
Eter dimetílico de pentametilolmelamina (60%)	-	85	42,5	85	42,5
10. Urea 100%	-	-	-	20	10
Emulsión acuosa de polietileno (20%)	30	30	30	30	30
NH ₄ Cl (100%)	4	4	4	4	4

15. Un tejido de algodón (peso del tejido 220 g/m²) se fulardea, cada vez, con una de las preparaciones I a V, se seca a 80°C, se cura por 4½ minutos a 160°C, luego se lava por 5 minutos en una solución al 2% de carbonato de sodio a 95°C y por último se somete a un lavado 5 x SNV-4.

20. Los resultados de la aplicación que se ha efectuado, pueden verse en la tabla II

Tabla II

Datos	Preparación numero				
	I	II	III	IV	V
25. pH del baño	3.1	3.5	3.3	3.5	2.9

408249

= 13 =



	I	II	III	IV	V
5. Absorción de baño por el tejido tanto por ciento	82	83	82	83	82
depósito seco después del curado, en tanto por ciento	15	18	16	20	17,5
Estabilidad a la llama después de 5 x SNV-4*	muy buena	muy buena	muy buena	muy buena	muy buena

10. *) Ensayo vertical según DIN 53906.

Ejemplo 8

Las preparaciones acuosas VI a VIII según la tabla III se preparan con los compuestos de fósforo descritos en los ejemplos 4, 5 y 6. Todos los números indican partes en peso por 1000 partes en peso de baño de acabado.

Tabla III

Composición	Preparación número		
	VI	VII	VIII
20. Producto según el Ejemplo 4 (100%)	530	447	358
Producto según el Ejemplo 5			
25. Producto según el Ejemplo 6			
Eter dimetilico de pentametilmelamina (60%)	85	85	85
NH ₄ Cl	4	4	4

408249

= 15 =

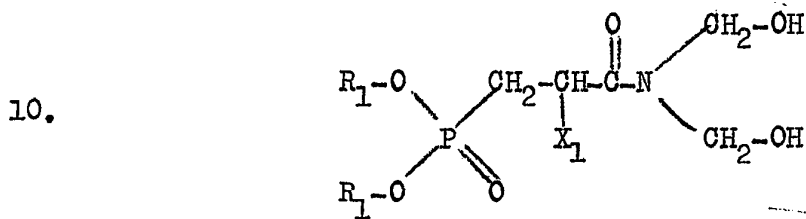
408249



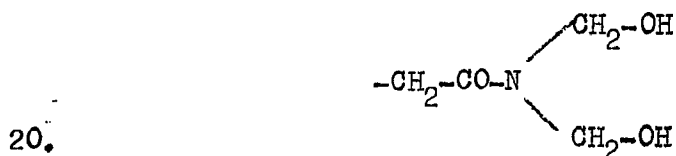
N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran como no divulgadas ni practicadas en España, las siguientes reivindicaciones:

5. 1. Procedimiento para la preparación de nuevas amidas de ácido N,N-dimetilolcarboxílico conteniendo fósforo, de la fórmula



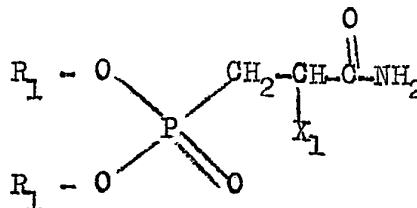
15. en la que R_1 significa un radical de alquilo o un radical de halógeno-alquilo enlazado al átomo de oxígeno mediante un átomo de carbono y X_1 significa un átomo de hidrógeno o un grupo de la fórmula



que, en disolución acuosa son aplicables para la ignifugación de materiales fibrosos conteniendo celulosa, caracterizado en que un compuesto de la fórmula

408249

408249

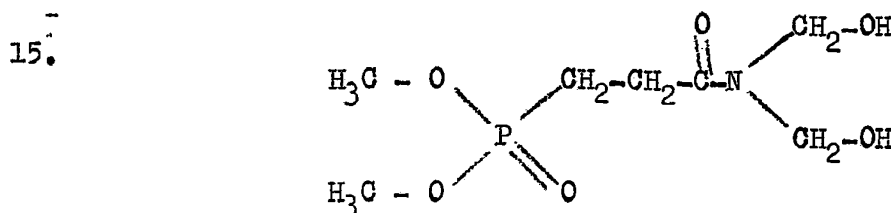


5. en la que

R₁ y X₁ tienen la significación indicada anteriormente,

se hace reaccionar con paraformaldehido.

10. 2. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado en que para la preparación del compuesto preferente de la fórmula general, según la reivindicación 1, definido por la estructura



20. se hace reaccionar la amida de ácido 3-(dimetilfosfono)-propiónico con paraformaldehido.

3. Procedimiento, según una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque en su realización la reacción se verifica a temperatura de hasta 150°C, de preferencia de 50 a 100°C.

25. 4. Procedimiento, según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque asimismo en su reali-



408249

= 17 =

408249



zación la reacción se verifica preferentemente en presencia de un catalizador seleccionado entre hidróxido sódico, hidróxido potásico, acetato sódico, carbonato magnésico o especialmente óxido de magnesio.

5. 5. Procedimiento para la preparación de nuevas amidas de ácido N,N-dimetilol-carboxílico conteniendo fósforo.

10. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 17 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 4 de Noviembre de 1972
p.a.

J. L. MORA
F. P.

Firmado: JOSE L. MORA